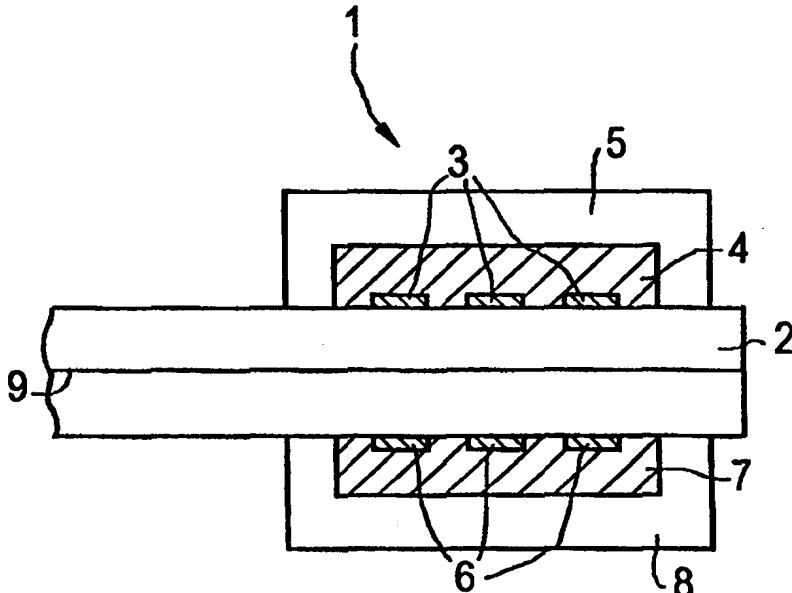


(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G01N 27/12, 33/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/57548
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. November 1999 (11.11.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/01003		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 1. April 1999 (01.04.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 19 575.3 30. April 1998 (30.04.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JONDA, Sven [DE/DE]; Gartenweg 2, D-85567 Alxing (DE). MEIXNER, Hans [DE/DE]; Max-Planck-Strasse 5, D-85540 Haar (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).			
(54) Title: HYDROGEN SENSOR			
(54) Bezeichnung: WASSERSTOFFSENSOR			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a hydrogen sensor with a temperature-dependent hydrogen-sensitive semiconductor layer and a layer that is selectively permeable with respect to hydrogen. According to the invention, the semiconductor layer consists of strontium titanate (SrTiO_3) with another strontium titanate layer associated therewith in order to compensate for the temperature sensitivity thereof and covered with a top layer that selectively filters hydrogen and has a different conductivity characteristic profile to the first semiconductor layer. The top layer consists of silicon dioxide (SiO_2) or silicon nitride (Si_3N_4). The strontium titanate layers are sintered and/or annealed in an oxygen atmosphere.</p>			
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Beschrieben wird ein Wasserstoffsensor mit einer temperaturabhängig wasserstoffempfindlichen Halbleiterschicht und einer selektiv wasserstoffdurchlässigen Deckschicht. Es wird vorgeschlagen, daß die Halbleiterschicht aus Strontiumtitantat, SrTiO_3 besteht, der zur Kompensation ihrer Temperaturempfindlichkeit eine weitere Strontiumtitanschicht zugeordnet ist, welche von einer selektiv Wasserstoff filternden Deckschicht abgedeckt ist und einen anderen Verlauf der Leitfähigkeitskennlinie als die erste Halbleiterschicht aufweist. Die Deckschicht besteht aus Siliziumdioxid, SiO_2, oder Siliziumnitrid, Si_3N_4. Die Strontiumtitanschichten sind in Sauerstoffatmosphäre gesintert und/oder getempert.</p>			



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Wasserstoffsensor

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Wasserstoffsensor mit einer temperaturabhängig wasserstoffempfindlichen Halbleiterschicht und einer selektiv wasserstoffdurchlässigen Deckschicht.
- 10 Bei Gassensoren besteht ein allgemeines Problem darin, daß Veränderungen des Meßwertes auch dann beobachtet werden, wenn sich die zu messende Gaskomponente selbst nicht ändert. Dies ist besonders dann störend, wenn eine Komponente mit niedrigem Mischungsverhältnis bzw. niedriger Konzentration in Anwesenheit großer, aber variabler Konzentrationen von Querempfindlichkeiten verursachenden Gasen gemessen werden soll.

20 Es ist versucht worden, einen Wasserstoffsensor zu entwickeln, der mit Galliumoxid, Ga_2O_3 , als halbleitendem Metalloxid arbeitet. Diese Substanz spricht auch auf andere Gase, insbesondere Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe an. Der Sensor ist damit für Messungen in Umgebungen, in welchen sich die genannten Gaskomponenten stark ändern, allenfalls bedingt geeignet. Es ist daher versucht worden, eine Deckschicht über 25 dem Galliumoxid anzubringen, welche selektiv Wasserstoff durchläßt, während andere Komponenten am Zutritt zu der gasempfindlichen Halbleiterschicht gehindert werden.

30 Auch mit einer solchen Deckschicht liefert ein Galliumoxid-sensor aber oftmals nur unbefriedigende Ergebnisse bei der Abgasmessung. Neben der Anwesenheit von störenden Gaskomponenten in schwankender Zusammensetzung wirken sich nämlich auch andere Faktoren bei der Gasmessung, insbesondere der Abgasmessung in Automobilen negativ aus. Hierzu zählt, daß 35 durch elektromagnetische Einstreuungen usw., wie sie im Automobilbereich besonders stark auftreten können, die Messung der elektrischen Parameter wie der elektrischen Leitfähigkeit

der eingesetzten Halbleiterschichten oft sehr schlecht sind. Zudem kann sich auch die Variation anderer Größen negativ auswirken, etwa der Temperatur des eingesetzten Sensors durch Umgebungstemperaturschwankungen oder durch Driften der Heizungsenergiezufuhr.

In der DE 42 03 522 C1 wird eine Sauerstoffsensoranordnung auf der Basis halbleitender Metalloxide beschrieben, in welcher die Temperaturrempfindlichkeit reduziert ist. Die Leitfähigkeit bei erhöhter Temperatur der Metalloxide hängt vom Sauerstoffpartialdruck ab, wobei die Sensoranordnung zwei Metalloid-Einzelsensoren aufweist, die im beabsichtigten Meßbereich eine unterschiedliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck, hingegen eine weitgehend gleiche Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zeigen. Die Temperaturabhängigkeit soll sich im gebildeten Quotienten der Leitfähigkeitsmeßsignale beider Sensoren entsprechend weitgehend herausheben.

Die vorliegende Erfindung zielt darauf, Neues für die gewerbliche Anwendung bereitzustellen, insbesondere, jedoch nicht ausschließlich, einen Gassensor zu schaffen, der zur Wasserstoffmessung besonders geeignet ist und der insbesondere auch zu Abgasmessungen eingesetzt werden kann.

Die Lösung der Aufgabe wird unabhängig beansprucht, bevorzugte Ausführungsformen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß Strontiumtitanat nach Abdeckung mit einer selektiv Wasserstoff filternden Deckschicht hervorragend zum Einsatz als Wasserstoffsensor geeignet ist und daß durch eine geeignete unterschiedliche Dotierung zweier Schichten auch bei der Wasserstoffmessung eine Kompensation der Temperaturrempfindlichkeit erreicht werden kann. Es wird davon ausgegangen, daß die Filterwirkung für Wasserstoff hervorgerufen wird durch eine selektive Per-

meabilität für diese Substanz, aber auch eine insbesondere quasiselektive Umsetzung von Wasserstoff mit oxidierenden Substanzen in der Deckschicht kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Auch der genaue Wirkungsmechanismus der 5 Leitfähigkeitsänderung ist unklar. Es wird einerseits vermutet, daß, anders als im Fall des Sauerstoffnachweises mit Strontiumtitanat-Halbleitern, wo Wasserstoff in atomarer Form in das Kristallgitter eingebracht wird und dort die elektronischen Eigenschaften desselben verändert, vorliegend eine 10 chemische reversible Reaktion zwischen dem Wasserstoff und den Materialien im Halbleiter erfolgt, welche nur indirekt als Änderung einer elektrischen Größe erfassbar ist. Eine weitere Vermutung ist, daß sich Wasserstoff an der Oberfläche des Strontiumtitanats anlagert und dadurch die elektronische 15 Bandstruktur des Halbleiters nahe der Oberfläche ändert.

Eine bevorzugte Deckschicht wird Silizium als Bestandteil enthalten, was darauf zurückgeführt wird, daß viele Siliziumverbindungen ein so enges Kristallgitter besitzen, daß außer 20 Wasserstoff keine oder keine relevanten Gase passieren können, und weiter vorteilhaft ist, viele Siliziumverbindungen im vorgesehenen Temperaturbereich der Sensoren allenfalls schlecht leiten, so daß die Messungen der elektrischen Parameter der Strontiumtitanat-Halbleiterschichten allenfalls 25 wenig und praktisch nicht signifikant beeinflußt werden. Bevorzugt bestehen die Deckschichten aus Siliziumdioxid und/oder Siliziumnitrid. Die Auftragung der Deckschicht als Dünnschicht durch Sputtern bzw. CVD stellt eine Deckschichtstruktur sicher, welche für störende Gase hinreichend unpassierbar ist. 30

Bevorzugt wird eine der Strontiumtitanatschichten n- und die zweite p-dotiert sein. Die durch Wasserstoff hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen im Strontiumtitanat sind reversibel 35 und können sich durch unterschiedliche dominierende Mechanismen der elektrischen Leitung in den n- und p-dotierten Schichten typisch als entgegengesetzte Leitfähigkeitsänderun-

gen der Einzelschichten auswirken. So wird in einer Schicht eine Leitfähigkeitsabnahme und in der anderen Schicht eine Leitfähigkeitszunahme beobachtet.

- 5 Es ist bevorzugt, die elektrische Leitfähigkeit beider Halbleiterschichten in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration zu messen und dann die Differenz bzw. den Quotient der jeweiligen Meßwerte als Wasserstoff-Meßsignal zu bestimmen.
- 10 Die Erfindung wird im folgenden nur beispielsweise anhand der Zeichnung beschrieben. In dieser zeigt:

Figur 1 einen Wasserstoffsensor nach der vorliegenden Erfindung.

- 15 Nach Figur umfaßt ein allgemein mit 1 bezeichneter Wasserstoffsensor ein Trägersubstrat 2 aus elektrisch isolierendem, hochtemperaturstabilem Material wie Al_2O_3 . Auf der einen Seite des Trägersubstrates 2 ist über einer interdigitalen Elektrodenstruktur 3 eine Strontiumtitanatschicht 4 aufgebracht, die vollständig von einer Deckschicht 5 überdeckt ist. Auf der gegenüberliegenden Seite des Trägersubstrates 2 ist in spiegelbildlicher Weise eine zweite interdigitale Elektrodenstruktur 6 vorgesehen, über welcher eine zweite Strontiumtitanatschicht 7 angeordnet ist, die allseitig von einer Deckschicht 8 umgeben ist.

- 30 Das Trägersubstrat 2 kann als bei hoher Temperatur gemeinsam gebrannte Keramikstruktur (HTTC, High temperature cofired ceramic) gebildet sein und im Inneren eine Temperatursensoranordnung und/oder eine Heizungsmäanderanordnung umfassen, wie in der Zeichnung gemeinsam durch die Bezugszahl 9 veranschaulicht. Bevorzugt ist die Heizungsmäanderanordnung zentral vorgesehen, um beide Strontiumtitanatschichten 4 und 7 35 bzw. beide Deckschichten 5 und 8 auf dieselbe Temperatur zu erwärmen und dafür ausgelegt, dort Temperaturen zwischen 800° und 1000° C zu erzeugen.

Die Strontiumtitanatschichten 4 und 7 unterscheiden sich in ihren Halbleitereigenschaften. In der einen Strontiumtitanatschicht dominiert die p-Leitung, in der anderen die n-Leitung. Dies wird durch eine geeignete Dotierung und eine hinreichend hohe Konzentration an Sauerstoff-Fehlstellen im Strontiumtitanat erreicht. Die Strontiumtitanatschicht 4 ist daher n-dotiert, während die Strontiumtitanatschicht 7 p-dotiert ist. Als geeigneten Materialien zur Dotierung sind 10 Cr^{3+} -Ionen zur Akzeptordotierung geeignet, die Ti^{4+} durch die identischen Ionenradien von 61 pm besonders gut substituieren, während als Donatoren Ta^{5+} -Ionen verwendbar sind. Die erforderliche Sauerstoff-Fehlstellenkonzentration wird erreicht, indem die gebildeten Schichten in einer Atmosphäre mit 15 Sauerstoffkonzentrationen von wenigstens 1 % getempert bzw. gesintert werden. Danach ist die Sauerstoff-Fehlstellenkonzentration des Strontiumtitanats so hoch, daß der dominierende Leitungsmechanismus der einen Schicht die n-Leitung und der anderen Schicht die p-Leitung ist.

20

Die interdigitalen Elektrodenstrukturen 3 und 6 aus geeignetem Metall wie Platin oder einer Platin-Legierung befinden sich in elektrisch leitendem Kontakt mit jeweiligen Strontiumtitanatschichten und weisen zur Bestimmung der Strontiumtitat-Leitfähigkeiten Anschlußfelder auf, die mit einer Auswerteschaltung verbunden werden können.

25

Die Deckschichten 5 und 8 werden bevorzugt identisch aufgebaut und bestehen aus einem Material, welches selektiv Wasserstoff durchläßt. Geeignet sind insbesondere Siliziumverbindungen wie Siliziumdioxid oder Siliziumnitrid.

Der Gassensor der vorliegenden Erfindung wird wie folgt betrieben:

35

Der Gassensor wird an dem Verwendungsplatz, wie einem Abgaskanal einer Feuerungsanlage, eines Verbrennungsmotors usw. ein-

gebaut und die Heizungsstruktur und/oder der Temperatursensor 9 sowie die interdigitalen Elektrodenstrukturen 3 bzw. 6 werden an eine entsprechende Beschaltung angeschlossen. Die Beschaltung ist dazu ausgelegt, durch die Heizungsstruktur einen Strom vorzusehen, mit welchem der relevante Bereich des Wasserstoffsensors 1 auf eine Temperatur von etwa 800° bis 1000° C erwärmt wird.

10 Die interdigitalen Elektrodenstrukturen 3 bzw. 6 werden angeschlossen, um die elektrische Leitfähigkeit der Strontiumtitanatschichten 4 bzw. 7 zu messen.

15 Wenn sich in der Umgebung des Wasserstoffsensors 1 die Konzentration an Wasserstoffgas ändert, ändert sich die elektrische Leitfähigkeit des Sensors.

20 Die genaue Ursache hierfür ist nicht vollständig verstanden. Es wird aber vermutet, daß sich über die Deckschicht ein Wasserstoff-Gradient ausbildet und eine Wanderung von Wasserstoff in die eine oder andere Richtung durch die Deckschicht 5 bzw. 8 erfolgen. Dies kann durch selektive Permeabilität der Deckschicht für Wasserstoff oder durch Abreaktion des Wasserstoffes mit anderen Substanzen in der Deckschicht bewirkt sein.

25 In beiden Strontiumtitanatschichten 4 bzw. 7 ändert sich im Ansprechen darauf die elektrische Leitfähigkeit, und zwar auf jeweils unterschiedliche Weise. Auch hierfür ist der Mechanismus nicht vollständig klar. Eine mögliche Ursache stellen 30 chemische Reaktionen zwischen dem Strontiumtitanat und dem in dieses eindringenden Wasserstoff dar; die chemischen Reaktionen führen wiederum zu einer Änderung der Sauerstoffleerstellenkonzentration im Strontiumtitanat. In beiden Schichten tritt dann je nach Änderung der Wasserstoffkonzentration entweder eine Sauerstoffzunahme oder eine Sauerstoffabnahme auf. 35 Da durch den Herstellungsprozeß die intrinsische Sauerstoffleerstellenkonzentration beider Strontiumtitanatschich-

ten aber derart unterschiedlich ist, daß in der einen Strontiumtitanatschicht bei der gegebenen Dotierung der dominierende Leitungsmechanismus die p-Leitung ist und bei der anderen Strontiumtitanatschicht mit der anderen Dotierung der dominierende Leitungsmechanismus die n-Leitung ist, ändern sich hierdurch die elektrischen Leitfähigkeiten beider Strontiumtitanatschichten auf entgegengesetzte Weise. Während sich bei der einen Strontiumtitanatschicht mit steigenden Wasserstoffkonzentrationen eine abnehmende Leitfähigkeit ergibt, steigt gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit der anderen Strontiumtitanatschicht. Dennoch ändert sich aufgrund der von der Dotierung allenfalls wenig beeinflußten thermischen Aktivierungsenergie der Strontiumtitanatschichten die elektrische Leitfähigkeit beider Schichten mit der Temperatur auf gleiche Weise.

Eine weitere Erklärung ist die Anlagerung von Wasserstoff an die Oberfläche, was Änderungen der Bandstruktur hervorrufen könnte und ebenfalls ein geeignetes Modell zur Erklärung der beobachteten Effekte darstellt.

Die Leitfähigkeit wird mit den interdigitalen Elektrodenstrukturen 3 und 6 abgetastet und in einer Auswerteschaltung ausgewertet. Dort wird der Quotient der beiden Leitfähigkeiten bestimmt. Da sich beide Leitfähigkeiten zwar auf unterschiedliche Weise mit der Wasserstoffkonzentration ändern, aber die wenigstens näherungsweise exponentielle Temperaturabhängigkeit bei beiden Schichten insbesondere unterhalb von 800 °C praktisch gleich ist und auch darüber kaum abweicht, wird ein weitgehend temperaturunabhängiges Maß für die Wasserstoffkonzentration erhalten.

So ist es möglich, mit der Auswerteschaltung durch Quotientenbildung der an beiden Schichten gewonnenen jeweiligen elektrischen Leitfähigkeiten ein temperaturunabhängiges Signal mit großer Amplitude zu gewinnen.

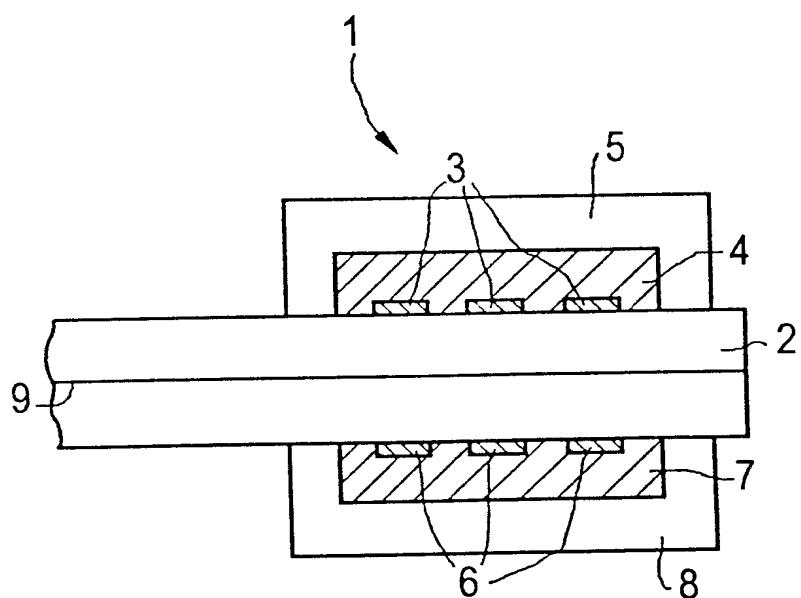
Anstelle einer gegenüberliegenden Anordnung beider Sensorbereiche können diese auch nebeneinander angeordnet werden.

Patentansprüche

1. Wasserstoffsensor mit einer temperaturabhängig wasserstoffempfindlichen Halbleiterschicht und einer selektiv wasserstoffdurchlässigen Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Halbleiterschicht aus Strontiumtitanat, SrTiO_3 besteht, der zur Kompensation ihrer Temperaturempfindlichkeit eine weitere Strontiumtitanatschicht zugeordnet ist, welche von einer selektiv Wasserstoff filternden Deckschicht abgedeckt ist und welche einen anderen Verlauf der Leitfähigkeitskennlinie als die erste Halbleiterschicht aufweist.
2. Wasserstoffsensor nach dem vorhergehenden Anspruch, worin die Deckschicht mit Silizium oder mit einer Siliziumverbindung aufgebaut ist.
3. Wasserstoffsensor nach dem vorhergehenden Anspruch, worin die Deckschicht aus Siliziumdioxid, SiO_2 , oder Siliziumnitrid, Si_3N_4 , besteht.
4. Wasserstoffsensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Deckschicht als Dünnschicht aufgetragen ist.
5. Wasserstoffsensor nach dem vorhergehenden Anspruch, worin die Deckschicht durch Sputtern oder in CVD (chemical vapor deposition) hergestellt ist.
6. Wasserstoffsensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die erste Strontiumtitanatschicht n- und die zweite p-dotiert ist.
7. Wasserstoffsensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Strontiumtitanatschichten in Sauerstoffatmosphäre gesintert und/oder getempert sind.
8. Wasserstoffsensoranordnung mit einem Wasserstoffsensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche und einer Auswerter-

schaltung zur Messung wenigstens eines elektrischen Parameters der beiden Strontiumtitanatschichten, insbesondere zur Messung der jeweiligen elektrischen Leitfähigkeit, sowie zur Berechnung der Differenz und/oder des Quotienten der jeweili-
5 gen Messwerte.

1 / 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/01003

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G01N27/12 G01N33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 03 522 C (BATHELLE-INSTITUT E.V.) 13 May 1993 (1993-05-13) cited in the application abstract page 2, line 6 - line 53; figure 1 ---	1-8
A	EP 0 798 554 A (MOTOROLA) 1 October 1997 (1997-10-01) abstract column 1, line 44 - column 3, line 59; figure 1 ---	1-8
A	EP 0 603 945 A (ENIRICERCHE) 29 June 1994 (1994-06-29) abstract page 2, line 31 - line 53; figure 1 -----	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

² Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

20 August 1999

31/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kempf, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte	rnal Application No
PCT/DE 99/01003	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
DE 4203522	C	13-05-1993			NONE
EP 798554	A	01-10-1997	US	5798556 A	25-08-1998
EP 603945	A	29-06-1994	IT	1256759 B	15-12-1995
			AT	163092 T	15-02-1998
			DE	69316862 D	12-03-1998
			DE	69316862 T	03-09-1998
			ES	2113480 T	01-05-1998
			GR	3026284 T	30-06-1998
			JP	6229963 A	19-08-1994
			US	5400643 A	28-03-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01003

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 G01N27/12 G01N33/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ³	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 03 522 C (BATHELLE-INSTITUT E.V.) 13. Mai 1993 (1993-05-13) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 2, Zeile 6 - Zeile 53; Abbildung 1 ---	1-8
A	EP 0 798 554 A (MOTOROLA) 1. Oktober 1997 (1997-10-01) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 3, Zeile 59; Abbildung 1 ---	1-8
A	EP 0 603 945 A (ENIRICERCHE) 29. Juni 1994 (1994-06-29) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 31 - Zeile 53; Abbildung 1 -----	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<p>³ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
---	--

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20. August 1999

31/08/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kempf, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/01003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4203522	C	13-05-1993	KEINE		
EP 798554	A	01-10-1997	US	5798556 A	25-08-1998
EP 603945	A	29-06-1994	IT	1256759 B	15-12-1995
			AT	163092 T	15-02-1998
			DE	69316862 D	12-03-1998
			DE	69316862 T	03-09-1998
			ES	2113480 T	01-05-1998
			GR	3026284 T	30-06-1998
			JP	6229963 A	19-08-1994
			US	5400643 A	28-03-1995

PUB-NO: WO009957548A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 9957548 A1
TITLE: HYDROGEN SENSOR
PUBN-DATE: November 11, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JONDA, SVEN	DE
MEIXNER, HANS	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SIEMENS AG	DE
JONDA SVEN	DE
MEIXNER HANS	DE

APPL-NO: DE09901003

APPL-DATE: April 1, 1999

PRIORITY-DATA: DE19819575A (April 30, 1998)

INT-CL (IPC): G01N027/12 , G01N033/00

EUR-CL (EPC): G01N027/12 , G01N033/00

ABSTRACT:

CHG DATE=20000103 STATUS=0>The invention relates to a hydrogen sensor with a temperature-

dependent hydrogen-sensitive semiconductor layer and a layer that is selectively permeable with respect to hydrogen. According to the invention, the semiconductor layer consists of strontium titanate (SrTiO₃) with another strontium titanate layer associated therewith in order to compensate for the temperature sensitivity thereof and covered with a top layer that selectively filters hydrogen and has a different conductivity characteristic profile to the first semiconductor layer. The top layer consists of silicon dioxide (SiO₂) or silicon nitride (Si₃N₄). The strontium titanate layers are sintered and/or annealed in an oxygen atmosphere.